

Посвящается светлой памяти академика М. О. Лозинского

Н. В. Коваленко*, А. Ю. Черепаха, **Г. П. Кутров**,
О. В. Шишкин^а, С. В. Шишкина^а

РЕАКЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО БРОМИРОВАНИЯ БРОМГИДРАТОВ ИМИДАЗОГЕТЕРОЦИКЛОВ

Изучено поведение бромидов производных имидазо[1,2-*a*]пиридиния, имидазо[1,2-*a*]пиримидиния и имидазо[2,1-*b*]тиазолия в реакции окислительного бромирования. Установлено, что строение продукта реакции и его выход зависят от свойств заместителей, входящих в состав бицикла, а также концентрации окислителей.

Ключевые слова: бромгидраты, имидазогетероциклы, окислительное бромирование.

Известно [1, 2], что атака электрофильных агентов предпочтительно проходит по имидазольному кольцу имидазогетероциклов*. Среди таких реакций большой интерес вызывает бромирование, так как бромзамещённые имидазо[1,2-*a*]пиридины, имидазо[1,2-*a*]пиримидины и имидазо[2,1-*b*]тиазолы находят применение в качестве физиологически активных веществ [3].

Чаще всего бромирование исходных оснований осуществляют действием брома в хлороформе [4], в уксусной кислоте [5] или с помощью таких бромирующих реагентов, как *N*-бромсукцинимид и *N*-бромацетамид в спирте или четырёххлористом углероде [6]. Интересным является способ синтеза бромзамещённых имидазогетероциклов, состоящий в обработке бромгидратов исходных оснований окислителями. Отметим, что описана такая реакция в диметилсульфоксиде, выполняющем одновременно роль окислителя [7]. В наших работах для синтеза бромзамещённых имидазо[1,2-*a*]пиридинов в качестве окислителя были использованы перекись водорода [8, 9] и нитрит натрия в ледяной АсОН (в частности для получения 5-бром-6-(бромметил)имидазо[2,1-*b*]тиазола [10]).

Ранее [8, 11] синтезированы бромиды производных имидазо[1,2-*a*]пиридиния, имидазо[1,2-*a*]пиримидиния и имидазо[2,1-*b*]тиазолия взаимодействием соответствующих 2-аминогетероциклов с моно- или дигалогенкетонами. Продукты реакции были выделены в виде солей **1a–g** и превращены в дегидратированные соли **2a–g**.

Данная работа посвящена изучению поведения соединений **1** и **2** в реакции окислительного бромирования. Для более полного изучения реакции мы также синтезировали соли, содержащие арильные заместители в положении 2 имидазо[1,2-*a*]пиридиниевого ядра. При кватернизации 2-аминопиридина замещёнными фенацилбромидами соль **1** была выделена

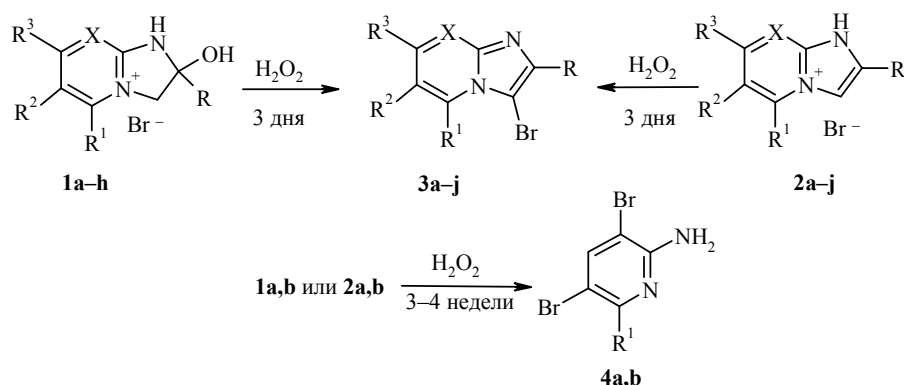
* Под термином имидазогетероциклы предполагаем бициклическую гетеросистему, одним из циклов которой является имидазол (например имидазопиридин, имидазопиримидин, имидазотиазол).

только в случае взаимодействия с *n*-бромфенацилбромидом. В реакции с *n*-метил- и *n*-метоксизамещёнными фенацилбромидами образуется смесь солей **1** и **2**, из которой после непродолжительного кипячения в ледяной АсОН были выделены дегидратированные соли **2h–j**.

Вещества **2h–j** были описаны ранее [12], однако реакция их окислительного бромирования не проводилась.

Действием перекиси водорода на бромиды **1a–g** или соли **2a–g** были получены бромзамещённые имидазо[1,2-*a*]пиридины **3a–d,g** и имидазо[1,2-*a*]пиримидины **3e,f**.

Реакция идет с высокими выходами, конечный продукт выпадает из раствора в аналитически чистом состоянии в виде бесцветных кристаллов.



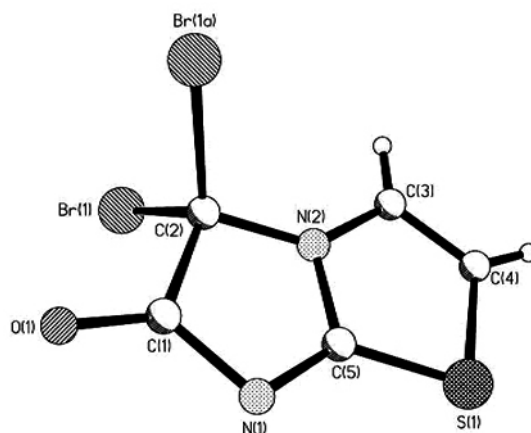
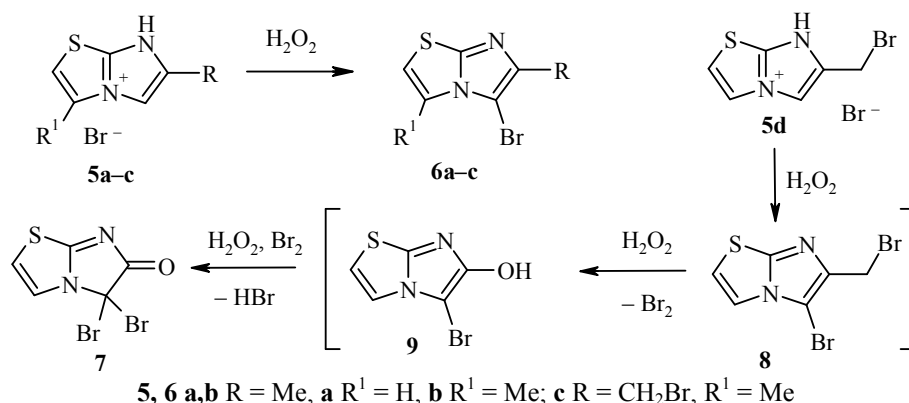
1–3 a–f R = BrCH₂, **a–c** X = CH, **a** R¹ = R² = R³ = H, **b** R¹ = Me, R² = R³ = H,
c R¹ = R³ = H, R² = Cl, **d** X = CBr, R¹ = R³ = H, R² = Br,
e,f X = N, **e** R¹ = R² = R³ = H, **f** R¹ = R³ = Me, R² = H;
1–3 g R = Me, X = CBr, R¹ = R³ = H, R² = Br; **1–3 h** X = CH, R = 4-BrC₆H₄, R¹ = R² = R³ = H;
2, 3 i,j X = CH, R¹ = R² = R³ = H, **i** R = 4-MeC₆H₄, **j** R = 4-MeOC₆H₄; **4a** R¹ = H, **b** R¹ = Me

Высокие выходы (91–93%) продуктов **3a–d** были зафиксированы как в случае использования солей типа **1a–d** (15% H₂O₂), так и из дегидратированных солей **2a–d** (30% H₂O₂). Из соединений **1h**, **2h–j** и из смеси солей **1i** и **2i**, **1j** и **2j** были получены продукты **3h–j** с выходами 50–70%. Данный факт можно объяснить стерическими затруднениями, создаваемыми заместителями для атаки цикла атомом брома.

Твёрдый продукт начинает выпадать из реакционной смеси уже через несколько часов, а по истечении 3 дней реакция завершается. С увеличением времени на хроматограмме появляется пятно очередного продукта. Так, после удаления осадка **3a** или **3b** из остатка реакционной смеси, выдержанной в течение 3–4 недель, с выходами 5 и 6% были выделены 2-амино-3,5-дибромпиридины **4a** и **4b** соответственно, синтезированные ранее другим путём [13]. Использование других окислителей, таких как нитрит натрия в ледяной АсОН, перманганат калия в слабокислой среде или соли церия(IV), также приводит к соединениям **3** [8]. Однако, в сравнении с перекисью водорода, выход конечных продуктов ниже, время протекания реакции больше и зачастую требуется дополнительная очистка. Мы предполагаем, что соли **2** в растворе находятся в равновесии с небольшим количеством свободного основания и бромисто-водородной кислоты, последняя реагирует с окислителем, образуя свободный бром,

который далее реагирует с основанием. Характерные для исходных сигналы протонов 3-CH₂, а также NH и OH групп в случае солей **1** или CH и NH групп в случае солей **2** отсутствуют в спектрах ЯМР ¹H соединений **3**. В спектрах ЯМР ¹³C соединений **3** в области 90–96 м. д. появляется сигнал углерода CBr группы. В области 24.8–26.1 м. д. наблюдаются сигналы, принадлежащие углероду группы CH₂Br (соединения **3a–f**). Сигналы остальных протонов и ядер углерода гетероциклического кольца согласуются с предлагаемой структурой.

Ход реакции окислительного бромирования производных имидазо[2,1-*b*]тиазола **5a–d** и строение получаемых продуктов **6a–d** зависят от характера замещения исходных соединений [8–11, 14]. Так, бромирование соединений **5a–c** с метильной группой в положении 3 или 6 происходит при воздействии 30% H₂O₂ при 10–15 °С с выходом ~70%. Строение полученных продуктов соответствует 5-бром-6-метилимидазо[2,1-*b*]тиазолу (**6a**) и 5-бром-3,6-диметилимидазо[2,1-*b*]тиазолу (**6b**), синтезированным ранее другим путём [14]. В случае бромида **5c** необходимо отделять образующийся 5-бром-6-бромметил-3-метилимидазо[2,1-*b*]тиазол (**6c**) по мере его появления, так как образуется цельный твердый осадок, который препятствует протеканию реакции во всем объёме. Окислительное бромирование соединения **5d** происходит дважды с образованием 5,5-дибромимидазо[2,1-*b*]тиазол-6(5*H*)-она (**7**), строение которого подтверждено данными РСА.



Строение соединения **7** по данным рентгеноструктурного исследования

Можно предположить, что реакция проходит через стадию образования продукта **8**, который не выпадает в осадок, а продолжает окисляться дальше. Подтверждением этому является то, что соединение **8**, синтезированное ранее другим путём [10], после суспендирования в 15% перекиси водорода при температуре 10–15 °С постепенно растворяется, и через сутки образуются жёлтые иглы имидазотиазолона **7**. Можно предположить, что избыток перекиси водорода окисляет группу CH_2Br в карбоксильную, образует *N*-оксид и дополнительное количество брома. Карбоксильная группа легко декарбоксилируется, что видно по выделению пузырьков CO_2 , а *N*-оксид изомеризуется с образованием 2-гидроксипроизводного **9**. В имидазольном кольце связь $\text{C}=\text{C}$ присоединяет бром и сразу теряет HBr , образуя продукт **7**, который легко кристаллизуется. Остальные продукты окисления и бромирования не установленного строения остаются в растворе.

Таким образом, показано, что бромиды имидазо[1,2-*a*]пиридиния и имидазо[1,2-*a*]пиримидиния при действии перекиси водорода с хорошими выходами превращаются в соответствующие 3-бром-2-бромметилимидазо[1,2-*a*]пиридины или 3-бром-2-бромметилимидазо[1,2-*a*]пиримидины. Это превращение имеет общий характер в синтезе этого класса продуктов. Также найдены отличия в поведении бромгидратов 3-*R*-6-*R'*-7*H*-имидазо[2,1-*b*]тиазолия в условиях окислительного бромирования. Если 3- и 6-метильные производные дают ожидаемые 5-бромимидазо[2,1-*b*]тиазолы, то не замещённое в положениях 3 и 6 соединение при окислении неожиданно образует 5,5-дибромимидазо[2,1-*b*]тиазол-6(5*H*)-он.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на приборе Varian Mercury 400 (400 и 100 МГц соответственно) в растворе $\text{DMSO-d}_6 - \text{CCl}_4$, 1:1. Внутренний стандарт – ТМС. Элементный анализ выполнен на анализаторе Vario MICRO Cube. Температуры плавления измерены на малогабаритном наблюдательном столе типа Voetius с устройством РНМК 0.5 фирмы VEB Analytik. Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений проводили методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе растворителей хлороформ–метанол, 9:1.

Бромид 2-(4-бромфенил)-2-гидрокси-2,3-дигидро-1*H*-имидазо[1,2-*a*]пиридиния (1h). К раствору 0.94 г (0.01 моль) 2-аминопиридина в 10 мл AcOEt при перемешивании добавляют 2.78 г (0.01 моль) *n*-бромфенацилбромида в 15 мл AcOEt . Смесь оставляют при комнатной температуре на 2 суток. Осадок фильтруют, промывают ацетоном и эфиром, сушат на воздухе. Выход 82%. Т. пл. не определена – соединение легко дегидратируется. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 4.65 (1H, д, $^2J = 15.0$) и 4.85 (1H, д, $^2J = 15.0$, 3- CH_2); 7.12 (1H, м, H-6); 7.55 (1H, уш. с, NH); 7.65 (2H, д, $^3J = 7.6$, H Ar); 7.68 (1H, д, $^3J = 8.6$, H-8); 8.04 (2H, д, $^3J = 7.6$, H Ar); 8.11 (1H, д, $^3J = 6.7$, $^3J = 8.6$, H-7); 8.43 (1H, д, $^3J = 6.5$, H-5); 10.21 (1H, с, OH). Найдено, %: C 42.07; Br 43.07; N 7.57. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 41.97; Br 42.95; N 7.53.

Соединения 3a–g (общая методика). Соли **1a–h** (0.01 моль) [8, 11] или **2a–h** [8, 11] растворяют в 5 мл перекиси водорода (15 или 30% соответственно) и оставляют при комнатной температуре. Через трое суток бесцветный осадок фильтруют, промывают водой, высушивают и перекристаллизовывают из этанола.

3-Бром-2-бромметилимидазо[1,2-*a*]пиридин (3a). Выход 93%. Т. пл. 146–147 °С (т. пл. 146 °С [8]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 4.67 (2H, с, CH_2Br); 6.93 (1H, т, $^3J = 7.1$, H-6); 7.28 (1H, д, д, $^3J = 9.2$, $^3J = 7.6$, H-7); 7.59 (1H, д, $^3J = 9.2$,

H-8); 8.06 (1H, д, $^3J = 6.8$, H-5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 25.5 (CH_2Br); 94.6 (C-3); 113.9 (C-6); 117.6 (C-8); 124.6 (C-7); 125.9 (C-5); 140.7 (C-2); 145.0 (C-8a). Найдено, %: C 33.29; H 2.06; N 9.58; Br 55.03. $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2$. Вычислено, %: C 33.14; H 2.09; N 9.66; Br 55.11.

3-Бром-2-бромметил-5-метилимидазо[1,2-*a*]пиридин (3b). Выход 92%. Т. пл. 132–133 °С (т. пл. 132 °С [8]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.95 (3H, с, 5- CH_3); 4.70 (2H, с, CH_2Br); 6.75 (1H, д, $^3J = 7.2$, H-6); 7.28 (1H, д, д, $^3J = 8.5$, $^3J = 7.2$, H-7); 7.45 (1H, д, $^3J = 8.5$, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 20.8 (5- CH_3); 26.1 (CH_2Br); 93.3 (C-3); 114.9 (C-8); 116.3 (C-6); 125.8 (C-7); 136.6 (C-2); 141.9 (C-5); 146.5 (C-8a). Найдено, %: C 35.59; H 2.58; N 9.28; Br 52.61. $\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_2$. Вычислено, %: C 35.56; H 2.65; N 9.22; Br 52.57.

3-Бром-2-бромметил-6-хлоримидазо[1,2-*a*]пиридин (3c). Выход 91%. Т. пл. 162–163 °С (т. пл. 162 °С [11]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 4.72 (2H, с, CH_2Br); 7.39 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-7); 7.65 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-8); 8.45 (1H, д, $^4J = 1.9$, H-5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 25.1 (CH_2Br); 95.6 (C-3); 118.5 (C-8); 121.6 (C-6); 122.5 (C-7); 127.1 (C-5); 141.8 (C-2); 143.4 (C-8a). Найдено, %: C 29.78; H 1.61; Br 49.14; Cl 11.03; N 8.96. $\text{C}_8\text{H}_5\text{Br}_2\text{ClN}_2$. Вычислено, %: C 29.62; H 1.55; Br 49.26; Cl 10.93; N 8.64.

3,6,8-Трибром-2-бромметилимидазо[1,2-*a*]пиридин (3d). Выход 92%. Т. пл. (разл.) 192 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 4.69 (2H, с, CH_2Br); 7.79 (1H, с, H-7); 8.47 (1H, с, H-5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 24.7 (CH_2Br); 97.5 (C-3); 107.4 (C-8); 112.0 (C-6); 124.4 (C-7); 130.8 (C-5); 141.4 (C-2); 142.3 (C-8a). Найдено, %: C 21.72; H 1.00; Br 71.69; N 6.52. $\text{C}_8\text{H}_4\text{Br}_4\text{N}_2$. Вычислено, %: C 21.46; H 0.90; Br 71.38; N 6.26.

3-Бром-2-бромметилимидазо[1,2-*a*]пиримидин (3e). Выход 56%. Т. пл. 210 °С (т. пл. 210 °С [8]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 4.74 (2H, с, CH_2Br); 7.04 (1H, д, д, $^3J = 4.4$, $^3J = 6.4$, H-6); 8.56 (1H, д, $^3J = 4.4$, H-7); 8.88 (1H, д, д, $^3J = 6.4$, $^4J = 1.8$, H-5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 25.0 (CH_2Br); 93.7 (C-3); 110.6 (C-6); 133.2 (C-2); 142.1 (C-5); 147.7 (C-7); 151.4 (C-8a). Найдено, %: C 29.03; H 1.84; N 14.53; Br 54.98. $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_2\text{N}_3$. Вычислено, %: C 28.90; H 1.73; N 14.44; Br 54.93.

3-Бром-2-бромметил-5,7-диметилимидазо[1,2-*a*]пиримидин (3f). Выход 89%. Т. пл. 194–195 °С (т. пл. 194–195 °С [9]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.57 (3H, с, CH_3); 2.66 (3H, с, CH_3); 4.67 (2H, с, CH_2Br); 6.83 (1H, с, H-6). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 19.9 (5- CH_3); 24.4 (7- CH_3); 25.9 (CH_2Br); 91.3 (C-3); 112.0 (C-6); 142.3 (C-2); 145.4 (C-5); 148.6 (C-7); 160.6 (C-8a). Найдено, %: C 34.00; H 2.88; N 13.12; Br 50.21. $\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}_2\text{N}_3$. Вычислено, %: C 33.89; H 2.84; N 13.17; Br 50.10.

3,6,8-Трибром-2-метилимидазо[1,2-*a*]пиридин (3g). Выход 89%. Т. пл. 115–117 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.40 (3H, с, 2- CH_3); 7.68 (1H, с, H-5); 8.36 (1H, с, H-7). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.7 (2- CH_3); 95.4 (C-3); 106.3 (C-8); 111.2 (C-6); 124.7 (C-7); 129.4 (C-5); 141.1 (C-2); 143.2 (C-8a). Найдено, %: C 26.27; H 1.50; Br 64.69; N 7.52. $\text{C}_8\text{H}_5\text{Br}_3\text{N}_2$. Вычислено, %: C 26.05; H 1.37; Br 64.99; N 7.56.

Соединения 3h–j (общая методика). К 0.01 моль соли (**1h**, **2h–j**) или смеси солей (**1i** и **2i**, **1j** и **2j**) прибавляют 5 мл 15% перекиси водорода и оставляют при комнатной температуре на три дня. Бесцветный осадок фильтруют, промывают водой и сушат. Осадок **3h** перекристаллизовывают, соединения **3i** и **3j** возгоняют.

3-Бром-2-(4-бромфенил)имидазо[1,2-*a*]пиридин (3h). Выход 70%. Т. пл. 156–157 °С, (Et_2O) (т. пл. 156–157 °С [12]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 7.09 (1H, м, H-6); 7.36 (1H, т, $^3J = 7.1$, H-7); 7.62 (3H, м, H Ar, H-8); 8.04 (2H, д, $^3J = 8.0$, H Ar); 8.33 (1H, д, $^3J = 7.6$ H-5).

3-Бром-2-(4-метилфенил)имидазо[1,2-*a*]пиридин (3i). Выход 57%. Т. пл. 109–110 °С (возг.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.40 (3H, с, CH_3); 7.03 (1H, т, $^3J = 7.0$, H-6); 7.25 (2H, м, H Ar); 7.32 (1H, д, д, $^3J = 8.0$, $^3J = 7.1$, H-7); 7.57 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-8); 7.97 (2H, д, $^3J = 8.0$, H Ar); 8.28 (1H, д, $^3J = 7.6$ H-5). Найдено, %:

C 58.64; H 3.97; Br 27.92; N 9.83. C₁₄H₁₁BrN₂. Вычислено, %: C 58.56; H 3.86; Br 27.83; N 9.76.

3-Бром-2-(4-метоксифенил)имидазо[1,2-*a*]пиридин (3j). Выход 53%. Т. пл. 102–103 °С (возг.) (т. пл. 101–103 °С [12]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 3.84 (3H, с, OCH₃); 7.00 (2H, м, H Ar); 7.04 (1H, м, H-6); 7.32 (1H, д, д, ³*J* = 8.0, ³*J* = 7.1, H-7); 7.57 (1H, д, ³*J* = 8.0, H-8); 8.02 (2H, д, ³*J* = 8.0, H Ar); 8.29 (1H, д, ³*J* = 7.6, H-5). Найдено, %: C 55.89; H 3.72; Br 26.66; N 9.31. C₁₄H₁₁BrN₂O. Вычислено, %: C 55.47; H 3.66; Br 26.36; N 9.24.

Соединения 4a,b (общая методика). После выделения продукта **3a** или **3b** раствор оставляют на 3 недели. Через 3 недели осадок отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают.

3,5-Дибромпиридин-2-амин (4a). Выход 5%. Т. пл. 105 °С (75% EtOH) (т. пл. 105 °С [13]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 6.21 (2H, с, NH₂); 7.77 (1H, с, H-6); 7.87 (1H, с, H-4).

3,5-Дибром-6-метилпиридин-2-амин (4b). Выход 6%. Т. пл. 144 °С (EtOH) (т. пл. 144 °С [13]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.35 (3H, с, CH₃); 6.06 (2H, уш. с, NH₂); 7.60 (1H, с, H-4).

Соединения 6a,b (общая методика). К 0.01 моль соли **5a** [9, 14] или **5b** [11] добавляют 5 мл 15% перекиси водорода и оставляют при температуре 10–15 °С. Через сутки осадок отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают.

5-Бром-6-метилимидазо[2,1-*b*]тиазол (6a). Выход 86%. Т. пл. 93 °С (ксилол) (т. пл. 93 °С [14]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.22 (3H, с, CH₃); 7.24 (1H, д, ³*J* = 4.5, H-2); 7.60 (1H, д, ³*J* = 4.5, H-3).

5-Бром-3,6-диметилимидазо[2,1-*b*]тиазол (6b). Выход 79%. Т. пл. 95–96 °С (возг.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.19 (3H, с, CH₃); 2.59 (3H, с, CH₃); 6.78 (1H, с, H-2). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 13.5 (6-CH₃); 14.6 (3-CH₃); 91.0 (C-5); 108.3 (C-2); 129.2 (C-3); 142.0 (C-6); 148.8 (C-7a). Найдено, %: Br 34.86; N 12.78; S 14.36. C₇H₇BrN₂S. Вычислено, %: Br 34.57; N 12.12; S 13.87.

5-Бром-6-бромметил-3-метилимидазо[2,1-*b*]тиазол (6c). К 3.13 г (0.01 моль) соли **5c** [9] добавляют 5 мл 30% перекиси водорода при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают. Выход 78%. Т. пл. 118–119 °С (MeCN). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.58 (3H, с, 3-CH₃); 4.60 (2H, с, CH₂Br); 7.00 (1H, с, H-2). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 14.5 (3-CH₃); 26.3 (CH₂Br); 93.6 (C-5); 109.9 (C-2); 129.2 (C-3); 141.8 (C-6); 149.9 (C-7a). Найдено, %: C 27.38; H 2.05; Br 51.62; N 8.86; S 10.04. C₇H₆Br₂N₂S. Вычислено, %: C 27.12; H 1.95; Br 51.55; N 9.04; S 10.34.

5,5-Дибромимидазо[2,1-*b*]тиазол-6(5H)-он (7). К 2.98 г (0.01 моль) соли **5d** [9] добавляют 15 мл 15% перекиси водорода и оставляют при температуре 10–15 °С. Через сутки осадок фильтруют, сушат и кристаллизуют. Выход 34%. Т. пл. 160–161 °С (MeCN). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.22 (1H, д, ³*J* = 4.5, H-2); 8.15 (1H, д, ³*J* = 4.5, H-3). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 50.4 (C-5); 112.2 (C-2); 123.5 (C-3); 169.0 (C-6); 153.7 (C-7a). Найдено, %: C 20.16; H 0.65; Br 53.48; N 9.48; S 10.44. C₅H₂Br₂N₂OS. Вычислено, %: C 20.16; H 0.60; Br 53.63; N 9.40; S 10.76.

РСА соединения 7. Кристаллы ромбические, C₅H₂Br₂N₂OS, при 20 °С *a* = 16.356(7), *b* = 7.046(2), *c* = 7.023(3) Å, *V* = 809.4(5) Å³, *M_r* = 297.97, *Z* = 4, пространственная группа Pnma, *d*_{выч} = 2.445 г/см³, μ(МоК α) = 10.212 мм⁻¹, *F*(000) = 560. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 2332 отражений (1228 независимых, *R*_{int} = 0.060) измерены на автоматическом четырёхкружном дифрактометре Siemens P3/PC (МоК α излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $2\theta_{\text{макс}}$ = 60°). Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELXTL [15]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Поглощение учтено полуэмпирически по данным Ψ -сканирования (*T*_{мин} = 0.0380, *T*_{макс} = 0.04415). Структура уточнена по *F*² полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до *wR*₂ = 0.0797 по 1228

отражениям ($R_1 = 0.048$ по 831 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, $S = 0.933$). Полные данные по структуре депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC-148666).

Авторы благодарны проф. М. Ю. Корнилову за консультации при обсуждении статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. W. L. Mosby, *Heterocyclic Systems with Bridgehead Nitrogen Atoms*, Interscience, New York, 1961, vol. 1, p. 239.
2. H. L. Blewitt, in *Special Topics in Heterocyclic Chemistry*, A. Weissberger, E. C. Taylor (Eds.), Wiley, New York, 1977, p. 117.
3. E. E. Glover, M. Yorke, *J. Chem. Soc. C*, 3280 (1971).
4. T. Pyl, R. Giebelmann, H. Beyer, *Liebigs Ann. Chem.*, **643**, 145 (1961).
5. Н. О. Салдабол, Ю. Ю. Попелис, *ХГС*, 691 (1972). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **8**, 627 (1972)].
6. S. C. Virgil, in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, L. A. Paquette (Ed.), Wiley, Chichester, 1995, vol. 1, p. 768.
7. Н. О. Салдабол, О. Е. Ландо, *ХГС*, 258 (1978). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **14**, 211 (1978)].
8. Г. П. Кутров, Ю. М. Воловенко, В. А. Кург, Е.Н. Мачковская, Ф. С. Бабичев, *Докл. АН УкрССР, Сер. Б*, **5**, 37 (1989).
9. Н. В. Коваленко, Г. П. Кутров, О. В. Шишкин, С. В. Шишкина, В. П. Хиля, *Докл. НАН Укр.*, **10**, 150 (2003).
10. Г. П. Кутров, Н. В. Коваленко, Ю. П. Гетманчук, *Укр. хим. журн.*, **57**, 187 (1991).
11. Н. В. Коваленко, Г. П. Кутров, Ю. Д. Филипчук, М. Ю. Корнилов, *ХГС*, 675 (2002). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **38**, 590 (2002)].
12. А. Ф. Хлебников, Г. И. Костик, Р. Р. Костиков, *ХГС*, 810 (1991). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **27**, 636 (1991)].
13. J. P. Wibaut, G. M. Kraay, *Recl. Trav. Chim. Pays Bas*, **42**, 1084 (1923).
14. M. A. O'Daly, C. P. Hopkinson, G. D. Meakins, A. J. Raybould, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 855 (1991).
15. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008).

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 64, Киев 01601, Украина
e-mail: kutrov@ukr.net

Поступило 12.03.2011

^aНТК "Институт монокристаллов" НАН Украины,
пр. Ленина, 60, Харьков 61001, Украина